

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10195128
PUBLICATION DATE : 28-07-98

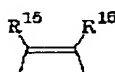
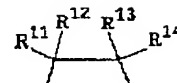
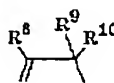
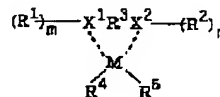
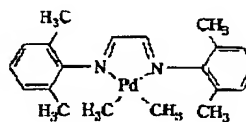
APPLICATION DATE : 16-01-97
APPLICATION NUMBER : 09005327

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

INVENTOR : NITAHARA MASATOSHI;

INT.CL. : C08F 4/70 C08F 10/00

TITLE : PRODUCTION OF OLEFIN POLYMER



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin polymer at a high efficiency by polymerizing an olefin in the presence of a catalyst comprising a transition metal compd. (coordination compd.) contg. a transition metal such as Ni, Pd, or Pt and an organoaluminum compd.

SOLUTION: A transition metal compd. (A) represented by formula II (wherein M is a transition metal of the group 8-10; X¹ and X² are each N or P; R¹ and R² are each H or a hydrocarbon group; R³ is a group represented by formula III; R⁶ to R¹⁶ are each H or a hydrocarbon group; m and n are each 1 or 2; and R⁴ and R⁵ are each H, halogen, etc.) (e.g. a compd. represented by formula I) and an organoaluminum compd. (B) represented by formula IV (R^a and R^b are each a 1-20C hydrocarbon group; X is halogen; and 0<m≤3, 0≤p, p<3, and q<3 provided m+n+p+q=3) (e.g. triethylaluminum) are used as the catalyst. A solvent and the catalyst in a molar ratio of B/A of 2-10,000 and in such an amt. that the atomic concn. of the transition metal is 10⁻⁸-1g-atom/l of polymn. vol., if necessary, a specified amt. of fine particles having an average particle size of 3-300μm are mixed in a reactor and then an olefin is supplied to reactor and polymerized, thus giving an olefin polymer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195128

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 4/70
10/00C 0 8 F 4/70
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-5327

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月16日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 福岡 大典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 萬 清隆

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 二田原 正利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳原 成

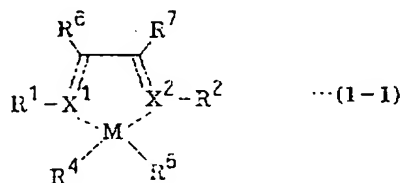
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 遷移金属化合物からなる触媒を用いて、オレフィン重合体を効率よく製造する。

【解決手段】 下式で表される遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)の存在下にオレフィンを重合する

【化1】

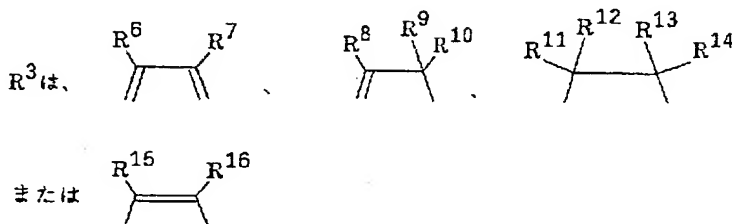
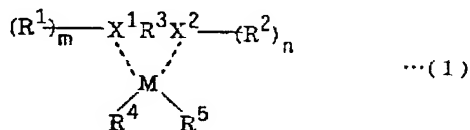


〔MはPd、NiまたはPt等の遷移金属、X¹およびX²はNまたはP、R¹、R²、R⁶およびR⁷はHまたは炭化水素基を示す。R¹〜R⁷は相互に連結して環を形成していてもよい。R⁴およびR⁵はH、ハロゲン、炭化水素基等を示す〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)の存在下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【化1】



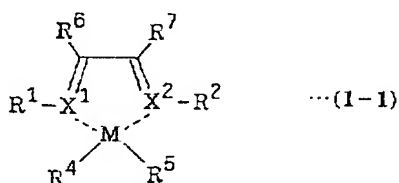
(ただし、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。)を示す。 m および n はそれぞれ1または2であって、 X^1 および X^2 の価数を満たす数である。 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-O$ 、 R^{17} 、 $-SR^{18}$ 、 $-N(R^{19})_2$ または $-P(R^{20})_2$ (ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$ はそれぞれ炭化水素基または有機シリル基を示す。なお R^{19} 同士または R^{20} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示す。また R^4 および R^5 は連結して環を形成していてもよい。また R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していてもよい。]

【請求項2】 遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウム化合物(B)とを、それぞれ反応系に供給することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウム化合物(B)とを、予め接触させた後反応系に供給することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)が、下記一般式(1-1)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の製造方法。

【化3】



〔式中、Mは後周期遷移金属、すなわち8族、9族およ

び10族から選ばれる遷移金属を示す。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なり、窒素原子またはリン原子を示す。 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。

【化2】

び10族から選ばれる遷移金属を示す。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なり、窒素原子またはリン原子を示す。 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^{17}$ 、 $-SR^{18}$ 、 $-N(R^{19})_2$ または $-P(R^{20})_2$ (ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$ はそれぞれ炭化水素基または有機シリル基を示す。なお R^{19} 同士または R^{20} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示す。また R^4 および R^5 は連結して環を形成していてもよい。 R^6 および R^7 はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。また R^1 、 R^2 、 R^6 および R^7 は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していてもよい。]

【請求項5】 さらに微粒子(II)を用いることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物の存在下にオレフィンを重合させることにより、重合体を効率よく製造することができるオレフィン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物の存在下に、オレフィン共重合体を効率よく製造することができるオレフィン共重合体の製造方法を提案することである。

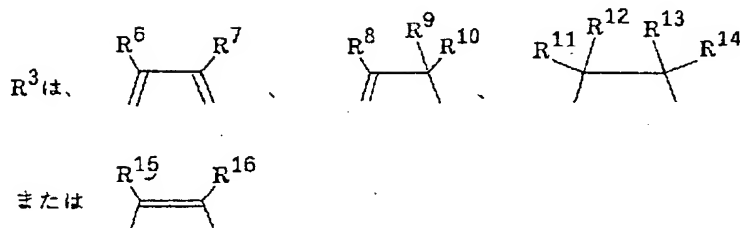
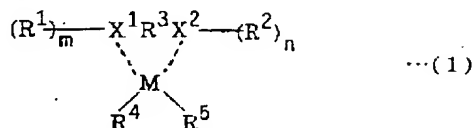
【0003】

【課題を解決するための手段】

(1) (I) 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)の存在

下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【化4】



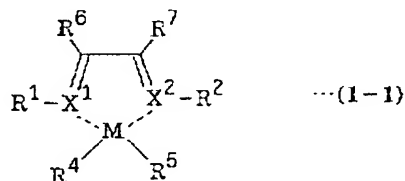
(ただし、 $R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ および R^{16} はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。)を示す。 m および n はそれぞれ1または2であって、 X^1 および X^2 の価数を満たす数である。 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^{17}$ 、 $-SR^{18}$ 、 $-N(R^{19})_2$ または $-P(R^{20})_2$ (ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$ はそれぞれ炭化水素基または有機シリル基を示す。なお R^{19} 同士または R^{20} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示す。また R^4 および R^5 は連結して環を形成していてもよい。また $R^1, R^2, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ および R^{16} は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していてもよい。]

(2) 遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウム化合物(B)とを、それぞれ反応系に供給することとを特徴とする上記(1)記載の製造方法。

(3) 遷移金属化合物(A)と、有機アルミニウム化合物(B)とを、予め接触させた後反応系に供給することとを特徴とする上記(1)記載の製造方法。

(4) 一般式(1)で表される遷移金属化合物(A)が、下記一般式(1-1)で表される遷移金属化合物であることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の製造方法。

【化6】



[式中、Mは後周期遷移金属、すなわち8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を示す。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なり、窒素原子またはリン原子を示す。 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なり、

[式中、Mは後周期遷移金属、すなわち8族、9族および10族から選ばれる遷移金属を示す。 X^1 および X^2 はそれぞれ同一または相異なり、窒素原子またはリン原子を示す。 R^1 および R^2 はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。

【化5】

水素原子または炭化水素基を示す。 R^4 および R^5 は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^{17}$ 、 $-SR^{18}$ 、 $-N(R^{19})_2$ または $-P(R^{20})_2$ (ただし、 $R^{17} \sim R^{20}$ はそれぞれ炭化水素基または有機シリル基を示す。なお R^{19} 同士または R^{20} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示す。また R^4 および R^5 は連結して環を形成していてもよい。 R^6 および R^7 はそれぞれ同一または相異なり、水素原子または炭化水素基を示す。また R^1, R^2, R^6 および R^7 は、これらの2個以上が相互に連結して環を形成していてもよい。]

(5) さらに微粒子(II)を用いることを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の製造方法。

【0004】本発明のオレフィン重合体の製造方法ではオレフィンの単独重合体を製造することもできるし、オレフィンの共重合体を製造することもできる。本発明の方法で重合するオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~20の α -オレフィンがあげられる。これらのオレフィンは1種単独で重合することもできるし、2種以上を共重合することもできる。共重合する場合のモノマーのモル比は任意に決めることができる。

【0005】本発明では前記オレフィンに加えて、共重合可能な他のモノマー、例えばブタジエン、1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の共役または非共役ジエン；シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン等の環状オレフィンなどを共重合することもできる。これらの他のモノマーは1種単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。全モノマー中に占め

る他のモノマーの割合は80モル%以下、好ましくは70モル%以下である。

【0006】本発明で触媒成分として用いる遷移金属化合物(A)は、前記一般式(1)で表される遷移金属化合物(配位化合物)、すなわち後周期遷移金属である8族、9族または10族の遷移金属化合物である。具体的にはニッケル、パラジウムおよび白金化合物などがあげられる。

【0007】一般式(1)においてMは後周期遷移金属、すなわち8族、9族または10族の遷移金属であり、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。一般式(1)においてX¹およびX²は窒素原子またはリン原子である。X¹とX²とは同一であっても、異なっているいてもよい。

【0008】一般式(1)においてR¹またはR²で示される原子または基の具体的なものとしては、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～20の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基；これらのアリール基にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の置換基が1～5個置換した置換アリール基などがあげられる。R¹とR²とは同一であっても、異なっているいてもよい。

【0009】一般式(1)においてR³は前記式で表される基であり、R⁷～R¹⁶で示される原子または基の具体的なものとしては、前記R¹およびR²として例示した原子または基と同様のものがあげられる。R⁶～R¹⁶は同一であっても、異なっているいてもよい。

【0010】また一般式(1)におけるR¹、R²、R⁶～R¹⁶は、2個以上、好ましくは隣接する基が相互に連結して環を形成しているてもよい。

【0011】一般式(1)においてR⁴およびR⁵で示される原子または基の具体的なものとしては、水素原子；塩素、臭素、フッ素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル

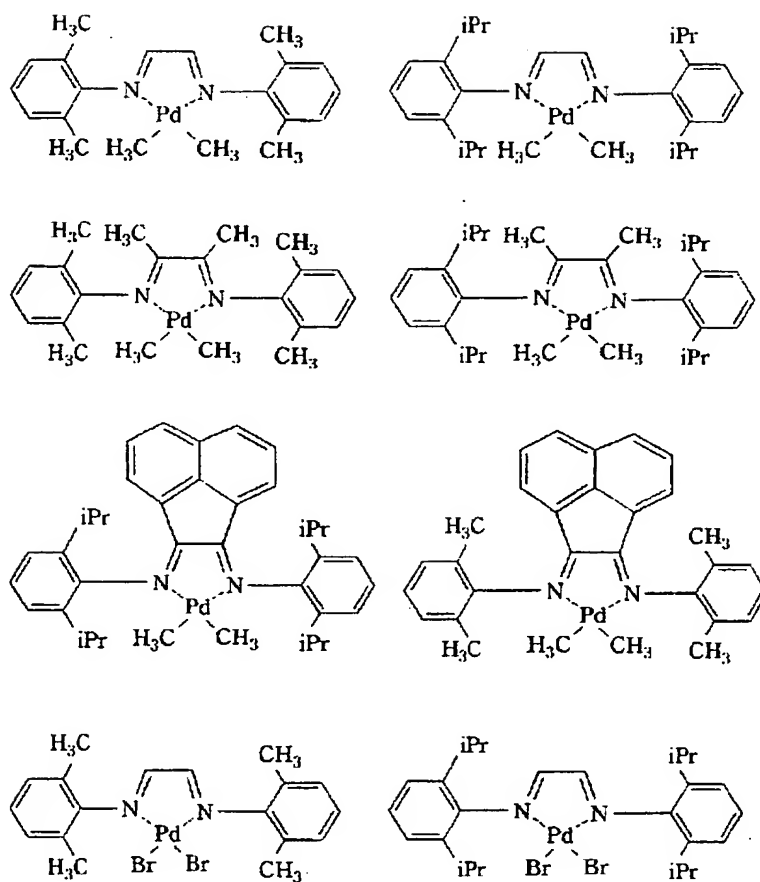
基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～20の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基；フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基等の炭素数7～20のアラルキル基などがあげられる。これらのアリール基、アラルキル基にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの置換基が1個以上置換しているてもよい。

【0012】また一般式(1)におけるR⁴およびR⁵の基としては、-OR¹⁷、-SR¹⁸、N(R¹⁹)₂または-P(R²⁰)₂などの基もあげられる。ここでR¹⁷～R²⁰の基の具体的なものとしては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～20の直鎖もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和アルキル基；シクロヘキシル基等の炭素数6～20のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基等の炭素数7～20のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基等の有機シリル基などがあげられる。上記アリール基、アラルキル基には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの置換基が1個以上置換しているてもよい。R⁴とR⁵とは同一であっても、異なっているてもよい。

【0013】一般式(1)で表される配位化合物としては、前記一般式(1-1)で表される配位化合物が好ましい。一般式(1-1)で表される配位化合物の具体的なものとしては、次の化合物などがあげられる。下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

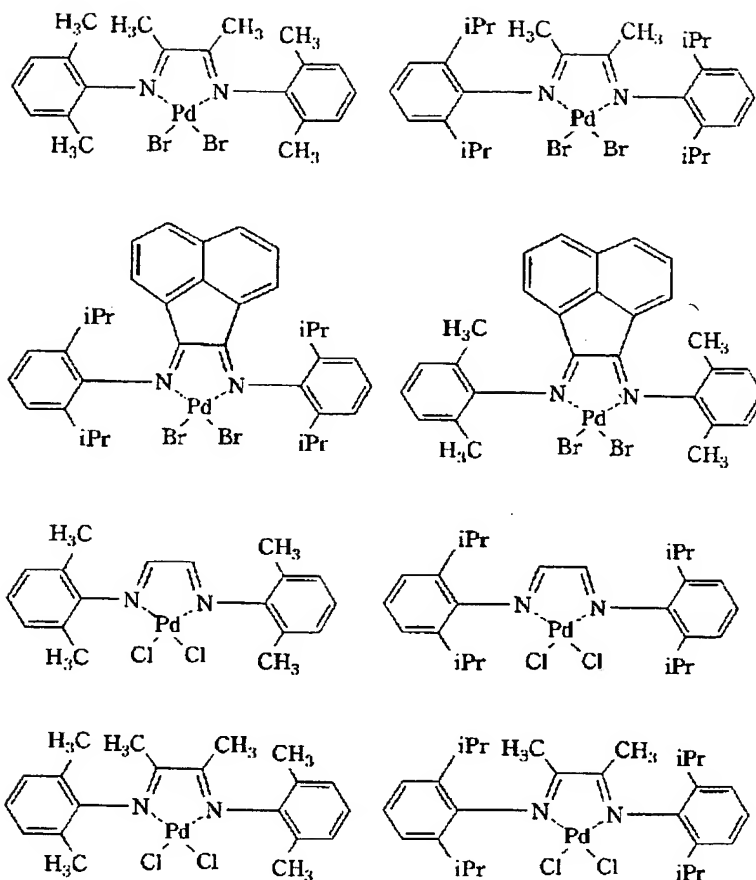
【0014】

【化7】



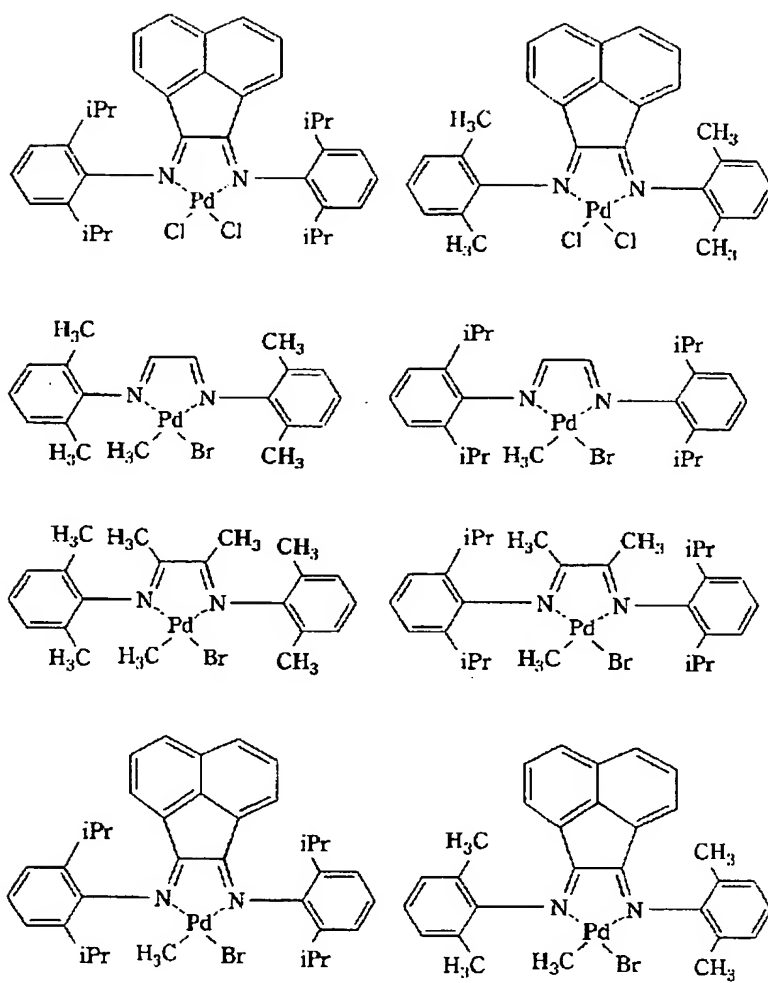
【0015】

【化8】



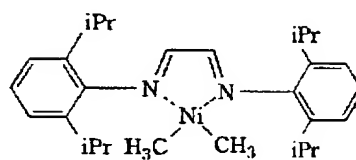
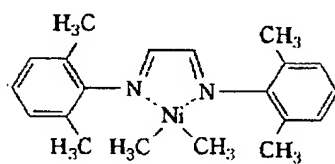
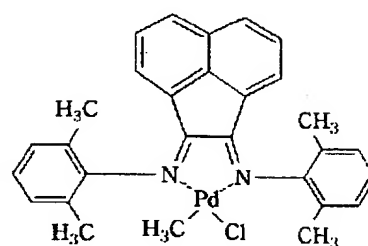
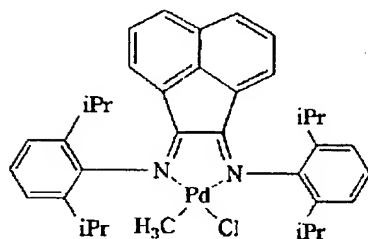
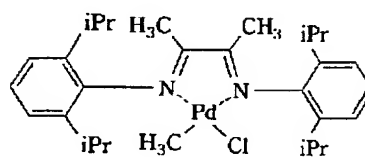
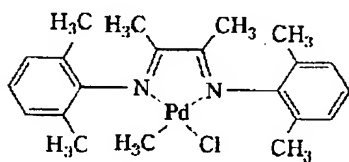
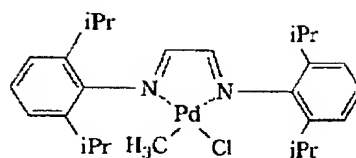
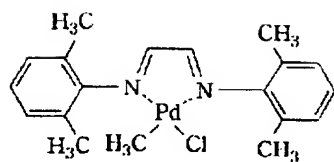
【0016】

【化9】



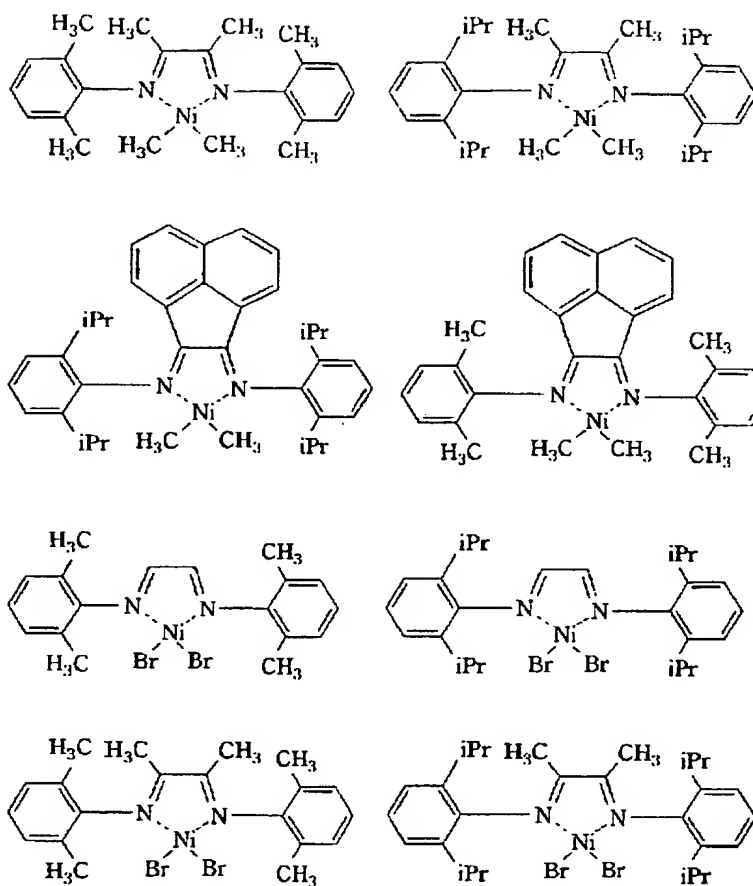
【0017】

【化10】



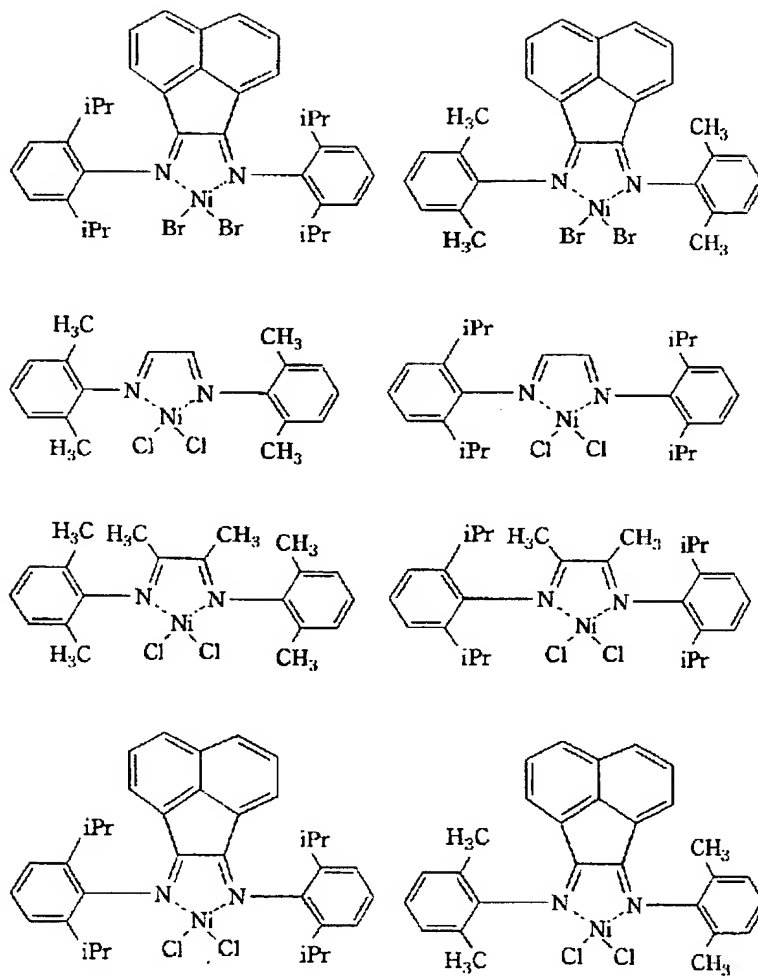
【0018】

【化11】



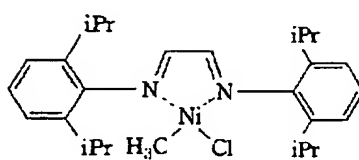
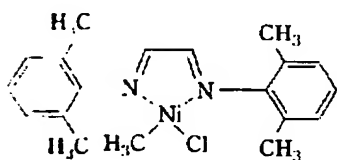
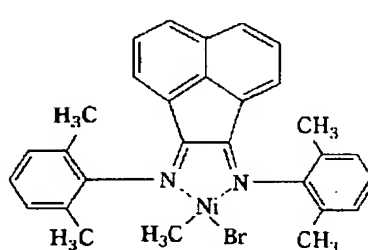
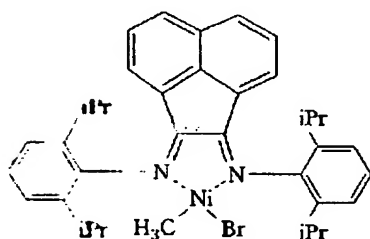
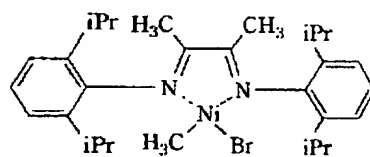
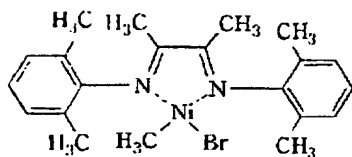
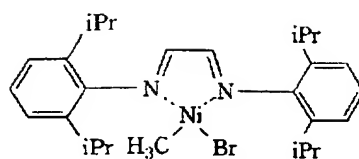
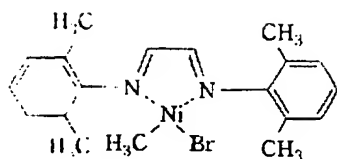
【0019】

【化12】



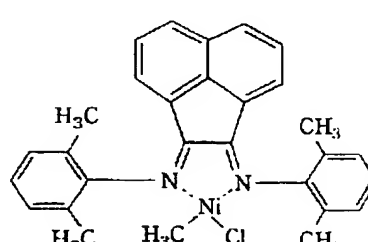
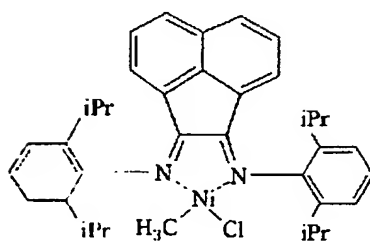
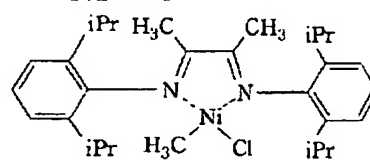
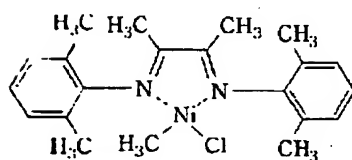
【0020】

【化13】



【0021】

【化14】



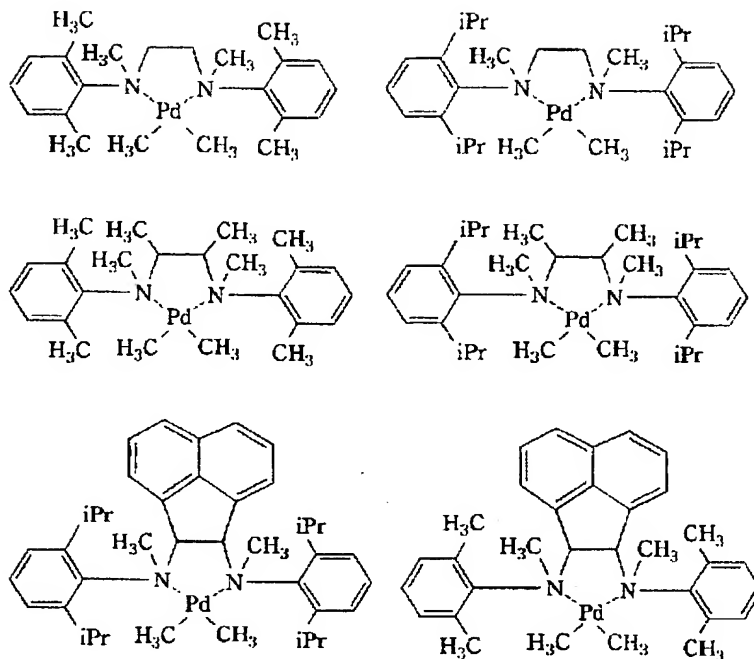
【0022】上記以外にも、一般式(1-1)で表される配位化合物の具体的なものとしては、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった配位化合物などがあげられる

【0023】また一般式(1)で表される配位化合物の

具体的なものとしては、次の化合物などがあげられる。
下記式中、iPrはイソプロピル基を示す。

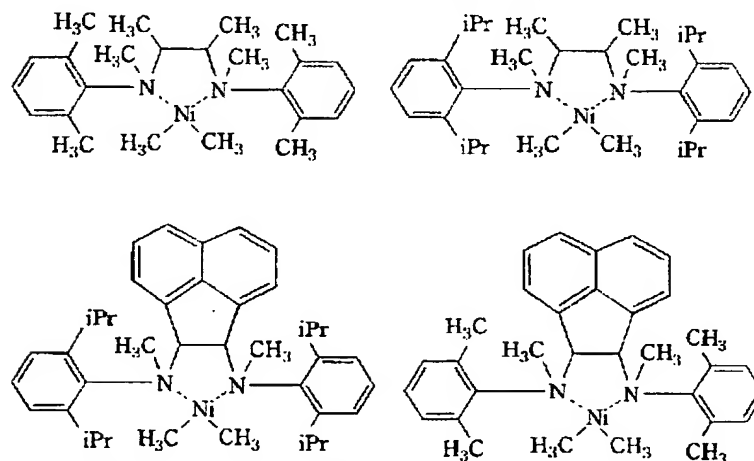
【0024】

【化15】



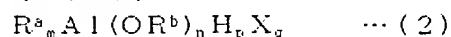
【0025】

【化16】



【0026】上記以外にも、一般式(1)で表される配位化合物の具体的なものとしては、上記化合物中のパラジウムまたはニッケルが白金に置き代わった配位化合物などがあげられる。

【0027】本発明において(B)成分として用いられる有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(2)または(3)で表される有機アルミニウム化合物などがあげられる。



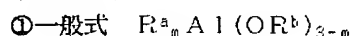
(式中、 R^a および R^b は炭素原子数1~20、好ましくは1~15の炭化水素基であり、これらは互いに同一で

も異なってもよい。 X はハロゲン原子を表し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)



(式中、 M^1 はLi、Na、Kである。 R^a は炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基である。)

【0029】前記一般式(2)で表される有機アルミニウム化合物(B)としては、次のような化合物などが例示できる。



(式中、 R^a は炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基、 R^b は炭素原子数1～20、好ましくは1～15の炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物。

②一般式 $R^a_m Al X_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

③一般式 $R^a_m Al H_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

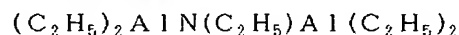
④一般式 $R^a_m Al (OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a は炭素原子数1～15、好ましくは1～4の炭化水素基、 R^b は炭素原子数1～20、好ましくは1～15の炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 X はハロゲン原子を表し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0030】前記一般式(2)で表される有機アルミニウム化合物(B)としては、より具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a_{2.5}} Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキ

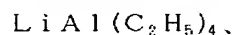
キハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)などの部分的にアリールオキシ化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等をあげることができる。

【0031】また有機アルミニウム化合物(B)としては、前記一般式(2)で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物をあげることができる。このような化合物としては、具体的には



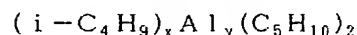
などをあげることができる。

【0032】前記一般式(3)で表される有機アルミニウム化合物(B)としては、



$Li Al (C_7H_{15})_4$ などをあげることができる。

【0033】その他にも、有機アルミニウム化合物(B)としては、一般式



(式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソプレニルアルミニウムを使用することもできる。また重合系内で上記有機アルミニウム化合物(B)が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。上記のような有機アルミニウム化合物(B)は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて用いることもできる。

【0034】本発明で使用する遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)は、それぞれ反応系に供給してオレフィンの重合を行うことができるほか、これらの成分を予め接触させた後反応系に供給してオレフィンの重合を行うこともできる。

【0035】(A)および(B)成分を予め接触させるには、(A)および(B)成分を反応媒体中で-120

〜+150℃、好ましくは−80〜+120℃で、5分間〜100分間、好ましくは30分間〜5時間の条件で反応させるのが望ましい。上記反応媒体としてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性化炭化水素；クロロホルム、メチレンクロリド、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが使用できる。

【0036】本発明では微粒子(II)を用いることもできる。微粒子(II)としては、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、金属塩化物、金属水酸化物、金属硫酸塩、炭素質物およびこれらの混合物等の無機微粒子、ならびに有機微粒子から成られる。上記金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、スズなどがあげられる。

【0037】上記金属酸化物としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、酸化鉄、シリカ・アルミナ、マイカ、フェライト、マクネシア、カルシアなどがあげられる。上記金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどがあげられる。上記炭素質物としては、ファーネスブラック、ケッチエンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、黒鉛、活性炭などがあげられる。

【0038】上記有機微粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ α -メチル-1-ブテン、ポリ α -メチル-1-ペンテン、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などがあげられる。

【0039】上記のような微粒子(II)は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組合せて使用することもできる。

【0040】微粒子(II)の形状は特に制限されず、いずれの形状のものでも使用できる。また微粒子(II)は平均粒子径が通常3〜300 μ m、好ましくは5〜150 μ m、比表面積が2〜800m²/gの多孔性微粒子が好ましく、例えば100〜800℃で熱処理して使用することができる。

【0041】本発明において、遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)、あるいはこれらの成分に加えてさらに微粒子(II)を用いてオレフィンを重合するには種々の方法を採用することができるが、例えば

- 1) (A)成分および(B)成分をそれぞれ別々に反応系に供給してオレフィンを重合する方法、
- 2) (A)および(B)成分を予め接触させた後、反応系に供給してオレフィンを重合する方法、
- 3) (A)成分および(B)成分の一部または全部を予め接触させた後、この予め接触させた成分、ならびに(A)または(B)成分のうち接触に全部を使用しなかった残部をそれぞれ別々に反応系に供給してオレフィンを重合する方法、
- 4) (A)および(B)成分のうち一部または全部と、

オレフィンとを予め接触させた後、この予め接触させた成分、および接触に全部を使用しなかった場合にはその残部をそれぞれ別々に反応系に供給してオレフィンを重合する方法、

5) 微粒子(II)に(A)または(B)成分の少なくとも1成分を担持させた後、反応系に供給してオレフィンを重合する方法などを採用することができる。

【0042】(A)および(B)成分の接触は前記のようにして行うことができる。それ以外の接触は、通常−100〜+100℃で10分間〜3時間行うのが好ましい。接触に際して(A)および(B)成分、必要により使用される微粒子(II)、ならびにオレフィンは溶液またはスラリー状で用いることができる。このとき使用する媒体としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性化炭化水素；クロロホルム、メチレンクロリド、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などがあげられる。

【0043】微粒子(II)に(A)および/または(B)成分を担持させるには、例えば微粒子(II)と(A)および/または(B)成分とを不活性媒体中で混合接触させることにより調製するなどの方法より行うことができる。

【0044】重合に際して、遷移金属化合物(A)は、重合系内の遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子の濃度として、重合溶積1 liter当り10⁻⁸〜1グラム原子、好ましくは10⁻⁷〜0.1グラム原子となるような量で用いられる。

【0045】有機アルミニウム化合物(B)は、有機アルミニウム化合物(B)と遷移金属化合物(A)とのモル比〔(B)/(A)〕が2〜10000、好ましくは5〜5000の範囲となるような量で用いられる。

【0046】微粒子(II)の使用量は、生成する重合体の10⁻⁶〜10重量%、好ましくは10⁻⁵〜5重量%となるように用いられる。

【0047】オレフィンの重合は、通常担持触媒を使用する流動法、攪拌気相法、不活性化炭化水素溶媒中でのスラリー法、高温下における不活性化炭化水素溶媒中での溶液法、高温・高圧法など、いずれの方法でも採用することができる。

【0048】重合の反応条件は、気相法またはスラリー法では、温度が−100〜+100℃、時間が10分間〜6時間、圧力が常圧〜100kg/g・cm²(ゲージ圧)とするのが好ましい。溶液法では、温度が−50〜+250℃、時間が1分間〜1時間、圧力が常圧〜300kg/g・cm²(ゲージ圧)とするのが望ましい。高温・高圧法では、温度が+120〜+300℃、時間が5秒〜10分間、圧力が400kg/g・cm²(ゲージ圧)以上とするのが好ましい。

【0049】重合に使用する反応媒体としては、ヘキサ

ン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ミネラルオイル、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素；クワトロホルム、メチレンクロリド、ジクロロエタン、クワトロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などがあげられる。

【0050】また本発明においては、重合活性の向上、生成重合体の固体触媒の形状保持、反応器への触媒の導入の容易さ、反応器への触媒の付着の防止、気相反応器中での流動性の向上などを目的として、オレフィンを予め予備重合したものを使用することができる。

【0051】本発明の方法で使用している遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)を組合せて使用すると、触媒活性が高いので、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。

【0052】また上記のような成分に加えて微粒子(II)を用いてオレフィンを重合することにより、微粒子(II)が均一に分散したオレフィン重合体を得られる。

【0053】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合体の製造方法は、遷移金属化合物(A)および有機アルミニウム化合物(B)を用いてオレフィンを重合するようにしたので、オレフィン重合体を効率よく製造することができる。また、微粒子(II)をさらに用いてオレフィンを重合すると、重合体中に微粒子(II)が均一に分散したオレフィン重合体を効率よく製造することができる。

【0054】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について説明する。

合成例1

《遷移金属化合物(A)の合成》下記式(4)で表される遷移金属化合物(A)において、配位子ジアセチルルビス(2,6-ジイソプロピルフェニルイミン)はDieck, H et al., Z. Naturforsch., 1981, 36b, 823に記載の方法に準じて合成した。また下記式(4)で表される遷移金属化合物(A)は国際公開特許96-23010に記載の方法に準じて合成した。

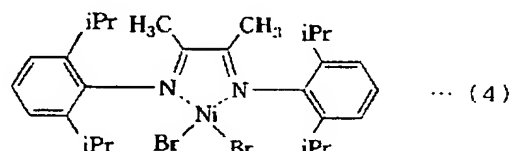
【0055】すなわち、500mlの3口フラスコに2,6-ジイソプロピルアニリン100.8g(0.569mol)、ギ酸数滴およびメタノール200gを加え、室温でジアセチル24.2g(0.281mol)を15分間で滴下した。室温で終夜反応後、油浴温度60℃でさらに2日間反応させた。反応終了後、固化した反応液にさらにメタノール50mlを加えてろ過し、ろ物をメタノール30mlで3回洗浄後、真空乾燥した。目的とする配位子を黄色結晶として53.3g得た(収率46%)。

【0056】次に100mlの3口フラスコに上記で得られた配位0.43g(1.0mmol)を秤取し、窒素雰囲気下でNiBr₂(DME)(DME=1,2-ジメトキシエタン)0.308g(1.0mmol)を加

えた後、系内を十分にアルゴンガス置換した。次に無水の塩化メチレン3mlを加え、室温で7時間攪拌した。得られた黄土色の反応スラリーをG-4ガラスフィルターでろ過し、ろ物を無水ヘキサン3mlで2回洗浄後、真空乾燥させ下記式(4)で表される遷移金属化合物(A)を黄土色粉末として0.41g得た(収率66%)。

【0057】

【化17】



(式中、iPrはイソプロピル基を示す。)

【0058】実施例1

十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、合成例1で得られた遷移金属化合物(A)6.2mg(0.01mmol)を加え、系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエン10mlを加え、攪拌しながら室温でトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.91mol/l)1.1mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、3mlのメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を、塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ物をさらにメタノールで数回洗浄し、80℃で10時間減圧乾燥することにより半透明のべた付きのあるポリマーを得た。得られたポリマーは1.22gであり、重合活性は122Kg/mol-Ni·hに相当する。

【0059】実施例2

十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、合成例1で得られた遷移金属化合物(A)6.2mg(0.01mmol)を加え、系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエン10mlを加え、攪拌しながら室温でトリイソブチルアルミニウムのシクロヘキサン溶液(1.0mol/l)1.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を、塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ物をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより灰白色のゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.309gであり、重合活性は30.9Kg/mol-Ni·hに相当する。

【0060】実施例3

十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、合成例1で得られた遷移金属化合物(A)6.2mg(0.01mmol)を加え、系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエン10mlを加え、攪

拌しながら室温でメチルアルミニウムジクロリドのn-ヘキサン溶液(1.0mol/l)1.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を、塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ物をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.248gであり、重合活性は24.8Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0061】実施例4

十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、合成例1で得られた遷移金属化合物(A)6.2mg(0.01mmol)を加え、系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエン10mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミニウムジクロリドのトルエン溶液(1.0mol/l)1.0mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を、塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ物をさらに

メタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することにより無色透明な水あめ状ポリマーを得た。得られたポリマーは2.44gであり、重合活性は244Kg/mol-Ni・hに相当する。

【0062】実施例5

十分に窒素置換した30mlのシュレンクに、窒素雰囲気下、合成例1で得られた遷移金属化合物(A)6.2mg(0.01mmol)を加え、系内を十分にエチレンガス置換した。次に無水トルエン10mlを加え、攪拌しながら室温でメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシド)のトルエン溶液(0.4mol/l)2.5mlを加え、重合を開始した。1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加することにより重合を停止した。反応混合物を、塩酸1mlを加えたメタノール100mlに加えて十分に攪拌し、ガラスフィルターでろ過した。ろ物をさらにメタノールで数回洗浄し、120℃で10時間減圧乾燥することによりゴム状ポリマーを得た。得られたポリマーは0.085gであり、重合活性は8.5Kg/mol-Ni・hに相当する。